Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe.

V. Mitteilung[1]

Von Y. ASAHINA.

朝比奈泰彥： 地衣成分ノ顯微化學的證明法（其五）

Spezieller Teil.

III. Nachweis der Flechtenstoffe, die durch Chlorkalk nicht gerötet werden (Fortsetzung).

9. Sphærophorin[2] ($C_{23}H_{28}O_7$).

Dieses Depsid wird bisher nur in *Sphærophorus*-Arten aufgefunden. Aus der G.A.W.-Lösung zwischen Deckglas und Objektträger umgelöst bildet es zunächst Öltropfen, die allmählich in langen, feinen Nadeln von schiefer Auslöschung ($\varphi = 42.5°$) ausschiessen (Fig. 50 ; Pl. I, Fig. 1). Aus der G.E.-Lösung umgelöst, bildet es derbere, schmale Tafeln, die sich meistens sternförmig gruppieren und oft sägeartige Seiten-Verzweigungen aufweisen (Pl.I, Fig.2).

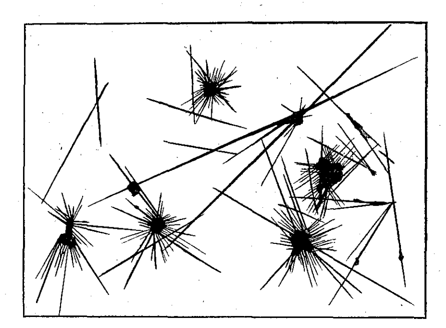


Fig. 50. Sphærophorin aus der G.A.W.-Lösung.



Fig. 51. Kaliumsalz des Sphærophorins.

[1] Diese Zeitsch. Vol. XIII., p. 855 (1937).

[2] Ber. d. deutsch. Chem. Ges., Bd. 67, 416 (1934).

Von den Salzen des Sphærophorins ist nur das Kaliumsalz für unseren Zweck brauchbar. Beim Hinzufügen von 10% iger Kaliumcarbonatlösung bildet das Sphærophorin zunächst Öltropfen, die bald in den gebüschelten, sehr feinen Nadeln von gerader Auslöschung übergehen (Fig. 51).

Versuchsbeispiel : Man extrahiert einige Thallus-Stücke von *Sph. melanocarpus*, *Sph. globosus* oder von *Sph. fragilis* auf dem Objektträger mit Aceton und unterwirft das so erhaltene Extrakt der oben geschilderten Prüfung.

10. **Perlatolinsäure** ($C_{25}H_{32}O_7$) **und Imbricarsäure** ($C_{23}H_{28}O_7$).

Wie ASAHINA und FUJIKAWA[3] gezeigt haben, enthält *Parmelia cetrarioides* DEL. var. *typica* DR neben kleiner Menge Atranorin (resp. Chloratranorin) bald die Perlatolinsäure, bald die Imbricarsäure. Diese beiden sind homologe, infolgedessen sind sie nicht nur in physikalischen Eigenschaften sehr ähnlich, sondern auch verhalten sich gegen Reagentien fast gleich.

Beim Umlösen unter Deckglas aus der G. A. W.-Lösung bilden sowohl die Perlatolinsäure als auch die Imbricarsäure langgestreckte, dünne Nadeln, die sich äusserlich nicht von einander unterscheiden lassen (bei der mikrochemischen Untersuchung kommt ja die Schmelzpunktsbestimmungkaum in Betracht). Unter Polarisationsmikroskop erkennt man aber die beiden Säuren sofort dadurch, dass die Auslöschung der Perlatolinsäure-Krystalle gerade und die der Imbricarsäure schief ($\varphi=46.5°$) ist. Löst man die beiden Säuren aus der G.E.-Lösung um, so erhält man Bündel von Nadeln, die sich in der Regel sternförmig gruppieren oder unregelmässig mit einander kreuzen. (Pl. I, Fig. 3 et 4).

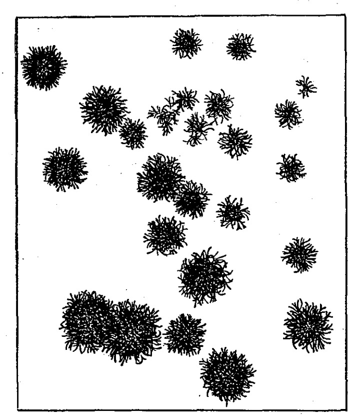


Fig. 52. Baryumsalz der Perlatolinsäure.

Von den anorganischen Salzen der beiden Säuren ist das Baryumsalz erwähnenswert, welches winzige chrysanthemumblütenartige Aggregate bildet (Fig. 52). Auf Zusatz von der G.W. Py.-, sowie von der G.A.Q.-Lösung bilden

[3] Ber. d. deutsch. chem. geb. Bd. *68*, 634 (1935); Bd. *70*. 1823 (1937)

die beiden Säuren gerade Nadeln, die sich durch die verschiedene Auslöschung von einander unterscheiden lassen :

Auslöschung von Pyridin- bezw. Chinolinsalz

der Perlatolinsäure		der Imbricarsäure
Pyridin-Salz	gerade	schief
Chinolin-salz	schief	gerade

Versuchsbeispiel : Man erhitzt einige Thallus-schnitte von *Parmelia cetrarioides* v. *typica* zwischen Deckglas und Objektträger unter Zusatz von der G.A.W.-Lösung kurze Zeit über eine Mikro-flamme zum Sieden. Nach einiger Zeit krystallisieren gerade Nadeln aus, die man unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet (Fig. 53). Zum weiteren Nachweis extrahiert man etwa 1 qcm Thallus-stück auf dem Objektträger mit Aceton und stellt mit dem Extrakt teils das Pyridin-, teils das Chinolinsalz dar.

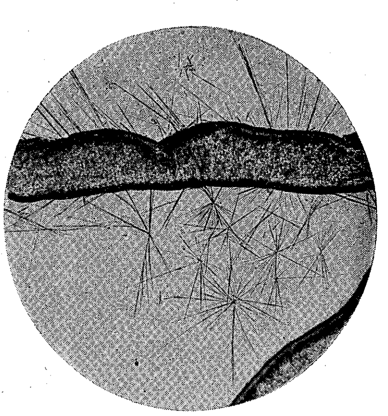


Fig. 53. Krystall-Habitus der Perlatolin-, sowie der Imbricarsäure.

11. **Mikrophyllinsäure** ($C_{29}H_{36}O_9$).

Dieses Depsid wurde bisher nur in *Cetraria japonica* A. ZAHLBR. (=*C. collata* f. *microphyllina* A. ZAHLBR.) aufgefunden.[4] Zwischen Deckglas und Objektträger unter Zusatz von der G.A.W.-Lösung oder G.E.-Lösung umgelöst, bildet die reine Mikrophyllinsäure farblose, lange Nadeln von gerader Auslöschung, bezogen auf die longitudinale Richtung.

Die Mikrophyllinsäure zeichnet sich durch die ausserordentlich leichte Bildung der in Alkalilauge sowie in Alkalicarbonatlösung schwerlöslichen Alkalisalze aus (vergl. „Versucksbeispiel").

Auf Zusatz von 2% iger Benzidinlösung in Glycerin-Alkohol (1 : 1), sowie

[4] ASAHINA u. FUZIKAWA, Ber. d. deutsch. chem. ges., Bd. *68*, 80 u. 2022 (1935).

von der G.A.Q.-Lösung bildet dies Mikrophyllinsäure gebüschelte, lange Nadeln (Fig. 54 et Pl. II 2).

Mit G.W. Py.-Lösung bildet diese Säure regelmässig ausgebildete, rhombenförmige Tafeln, welche einen spitzen Winkel von 54.5° und eine schiefe Auslöschung ($\varphi = 34.5°$) bezogen auf eine Seite aufweisen (Fig. 55 et Pl. II 1).

Versuchsbeispiel: Man tropfelt 10% ige Natronlauge auf einige Thallus-

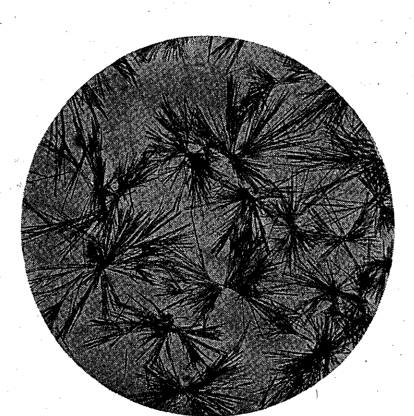


Fig. 54. Benzidinsalz der Mikrophyllinsäure.

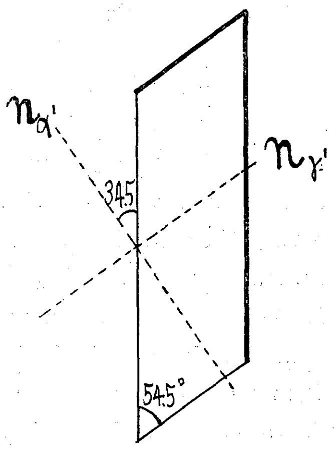


Fig. 55. Pyridinnsalz der Mikrophyllinsäure.

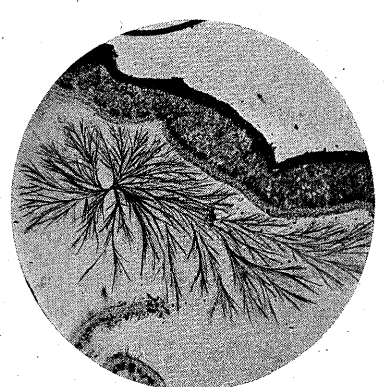


Fig. 56. Natriumsalz der Mikrophyllinsäure.



Fig. 57. Tafelförmige krystalle gebildet durch Zusatz von verdünnter Sodalösung auf Mikrophyllinsäure.

schnitte von *Cetraria japonica* auf dem Objektträger und mikroskopiert nach einigen Minuten. Bald erscheinen um Ränder der Schnitte das Natriumsalz in langen, dünnen Nadeln (Fig. 56). Dieselbe Krystall-Bildung erzielt man auch durch Natriumcarbonatlösung (10%). Wenn aber die Sodalösung noch schwächer ist, so erhält man daneben auch rhombenförmige Blättchen oder Prismen (Fig. 57). Durch diese Reaktion kann man *Cetraria japonica* von der sehr ähnlichen *Cetraria collata* f. *isidiata* (collatolsäurehaltig) leicht und sicher unterscheiden.

Zum weiteren Nachweis extrahiert man kleine Thallus-Stücke der Flechte auf dem Objektträger zunächst mit Benzol und dann die so von Atranorin befreite Flechte auf einem anderen Objektträger mit Aceton. Das Aceton-Extrakt eignet sich nun zur Bereitung von Benzidin-, wie auch von Pyridinsalz.

12. **Squamatsäure** ($C_{19}H_{18}O_9$).

Die Squamatsäure gehört zu den in meisten Solventien schwerlöslichen Depsiden. Makrochemisch aus Eisessig umgelöst bildet sie winzige, rhombische Tafeln oder stark abgestutzte Doppelpyramiden oder durcheinander gewachsene Krystalle (Fig. 58). Nach unserer Methode unter dem Deckglas aus G.E.-Lösung umgelöst zeigt sie auch dieselbe Gebilde, die aber erst bei stärkerer Vergrösserung wahrzunehmen sind.

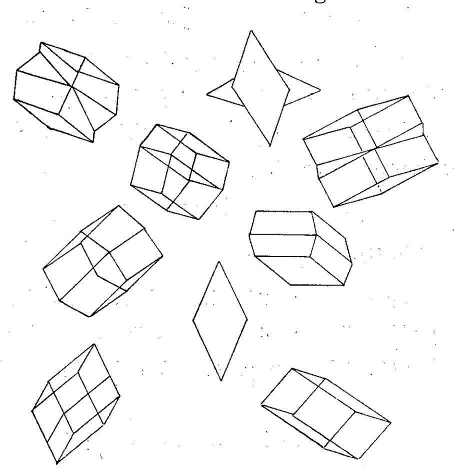


Fig. 58. Squamatsäure aus der G.E.-Lösung. (nach. Zopf).

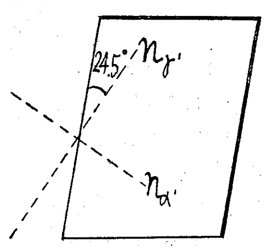


Fig. 59. Pyridinsalz der Squamatsäure

Auf Zusatz von der Kaliumcarbonatlösung (10%) bildet die Squamatsäure dicht gebüschelte Krystallaggregate, die oft bräunliche Farbenton annimmt

(Pl. II, Fig. 3 u. 4). Recht charakteristisch ist das Pyridinsalz, das man durch Zusatz von der G.W. Py.-Lösung leicht erhält. Es bildet viereckige Tafeln bezw. deren Zwillinge von schiefer Auslöschung ($\varphi = 24.5°$) bezogen auf eine Seite. (Fig. 59; Pl. II, Fig. 5). Wenn aber die Squamatsäure mit der Bæomycessäure gemischt vorkommt, so wird die Bildung des Pyrinsalzes der Squamatsäure sehr gestört, worüber später die Rede sein wird. Lässt man dagegen eine kleine Probe der Squamatsäure unter Zusatz von der G.A.Q.-Lösung längere Zeit (etwa 24 st.) stehen, so entstehen viereckige, dünne Tafeln, die miteinander verwacksen sind. Die Bildung dieses Chinolinsalzes wird durch Verunreinigung der Bæomycessäure nicht gestört. (Pl. II, Fig. 6).

Einfacher erkennt man die Squamatsäure auch dadurch, dass man eine alkalische Lösung der Squamatsäure mit einem weissen Fliesspapierstreifchen aufsaugen lässt. Der anfangs farblose Fleck nimmt nach mehreren Stunden eine schön purpurrote Farbe an. Dieselbe Reaktion zeigt auch die Bæomycessäure.

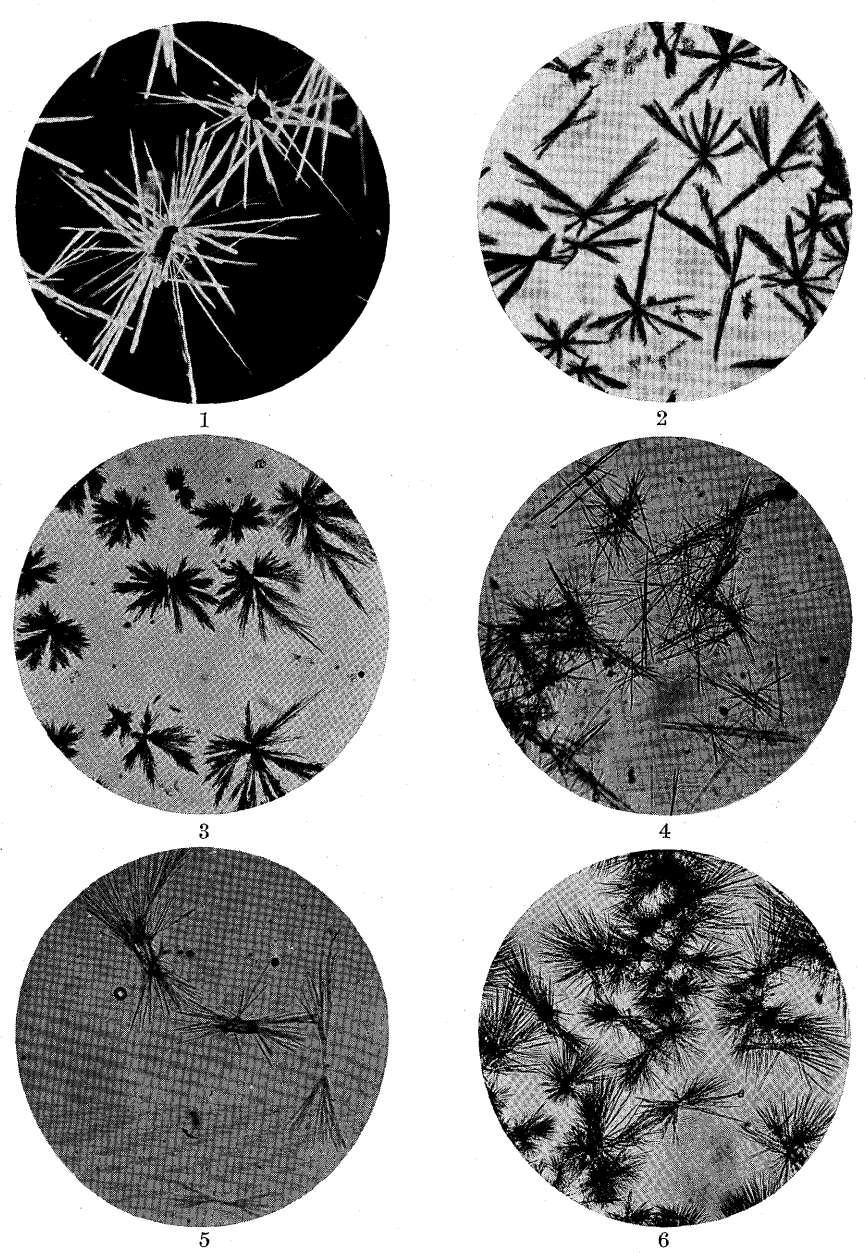
Versuchsbeispiel: Man extrahiert einige Thallus-stücke von *Cladonia squamosa* mit heissem Aceton (am besten unter Anwendung von der Bürette-röhrchen: vergl. III. Mitteil., diese Zeitschrift, XIII, p. 530 [1937]). Bei den usninsäurehaltigen Flechten (Z.B. *Cladonia bellidiflora*) extrahiert man zunächst mit Benzol oder Chloroform und dann die so von der Usninsäure befreites Flechte mit Aceton. Das eingetrocknete Aceton-Extrakt lässt sich ohne weiteres zur Darstellung der Derivate verwenden.

(Fortsetzing folgt)

Erklärung der Tafeln.

(Tafel I). 1. Sphærophorin aus der G.A.W.-Lösung. 2. Sphærophorin aus der G.E.-Lösung. 3. Perlatolinsäure aus der G.E.-Lösung. 4. Imbricarsäure aus der G.E.-Lösung. 5. Mikrophyllinsäure aus der G.A.W.-Lösung. 6. Mikrophyllinsäure aus G.E.-Lösung.

(Tafel II). 1. Mikrophyllinsäures Pyridin. 2. Mikrophyllinsaures Chinolin. 3. Squamatsaures Kalium (aus der reinen Säure). 4. Squamatsaures Kalium (aus dem Extrakt von *Cladonia bellidiflora*). 5. Squamatsaures Pyridin. 6. Squamatsaures Chinolin.



Y. Asahina: Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe (V).
朝比奈泰彦：地衣成分ノ顯微化學的證明法（其五）



Y. ASAHINA: Mikrochemischer Nachweis der Flechtenstoffe (V).
朝比奈泰彥： 地衣成分ノ顯微化學的證明法（其五）